

⑬ Int. Cl.

B 01 D 13/04

識別記号

庁内整理番号

Y-8314-4D

⑭ 公開 昭和63年(1988)7月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 半透性複合膜の製造方法

⑯ 特 願 昭62-8197

⑰ 出 願 昭62(1987)1月19日

⑱ 発 明 者 小 嶋 定 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 渡 辺 哲 男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 栗 原 優 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

半透性複合膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 界面重合により半透性複合膜を得る方法において、多孔性支持体上に、

① 2つ以上の反応性アミノ基を有する化合物を含む水溶液を被覆した後、

② 多官能性反応試薬を含む炭化水素系溶液を①の水溶液層と接触させ(第1段処理)、

③ 更にその表面を、濃度が希釈された多官能性反応試薬を含む炭化水素系溶液と接触させる(第2段処理)、

ことを特徴とする半透性複合膜の製造方法。

(2) ①の炭化水素系溶液が、②の溶液の1/10以上、8/10以下の範囲の多官能性反応試薬濃度を有していることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の半透性複合膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、限外濾過法および逆浸透法などに好適な半透性複合膜の製造方法に関する。

[従来の技術]

従来、ロブ型と型を異にする半透膜として多孔性支持体上に実質的に膜性能を発揮する活性層を被覆した複合膜が開発されている。複合膜においては、活性層と多孔性支持体を各々の用途に最適な素材を選ぶことが可能となり、製膜技術の自由度が増す。また常時湿潤状態で保存しなければならないロブ型とは異なり乾燥状態での保存が可能であるなどの利点がある。

このような複合膜のうち活性層がポリアミドまたはポリ尿素からなる複合膜は膜性能、特に水透過性が高いため半透性複合膜開発の主流になっている。該複合膜の製造方法としては、米国特許第3,191,815号明細書、同第3,744,642号明細書、同第4,039,440号明細書、同第4,277,344号明細書および特表昭56-500062号公報に開示されているように多孔性支持体にアミノ基を有する化合物を含む水溶液を被覆する工程および多官能性反応

試薬を含む炭化水素系溶液を上記の水溶液相と接触させる工程からなる方法がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、これらの複合膜の膜性能は、充分に満足の得られるものではなかった。

本発明者らはこのような半透性複合膜の性能向上について検討を行い、特に塩排除率が向上した半透性複合膜の製造方法を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的を達成するため本発明は下記の構成からなる。

「界面重合により半透性複合膜を得る方法において、多孔性支持体上に、

- ① 2つ以上の反応性アミノ基を有する化合物を含む水溶液を被覆した後、
- ② 多官能性反応試薬を含む炭化水素系溶液を①の水溶液層と接触させ（第1段処理）、
- ③ 更にその表面を、濃度が希釈された多官能性反応試薬を含む炭化水素系溶液と接触させる（第

- 3 -

多官能酸塩化物またはイソシアネート化合物と反応してアミド結合または尿素結合を有する重合体を形成することのできるものが含まれ、例えば、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,5-, 5-ジアミノベンゼンスルホン酸、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、ピペラジン、アミノメチルピペラジン、エチレンジアミン、1,3,5-トリアミノベンゼンなどが挙げられる。

アミノ化合物水溶液におけるアミノ化合物の濃度は0.1～10重量%、好ましくは0.5～5.0重量%である。またアミノ化合物水溶液にはアミノ化合物と多官能性反応試薬との反応を妨害しないものであれば、界面活性剤や有機溶媒等が含まれてもよい。

多孔性支持体表面へのアミノ化合物水溶液の被覆は、該水溶液が表面に均一にかつ連続的に被覆されればよく、公知の塗布手段例えば、該水溶液を多孔性支持体表面にコーティングする方式、多

- 5 -

2段処理）、

ことを特徴とする半透性複合膜の製造方法。」

本発明に使用される多孔性支持体とはその表面に数十～数千オングストロームの微細孔を有する支持体であって、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、塩素化塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、セルロースエステル等を素材とする公知のものが含まれる。このうちで、本発明には多孔性のポリスルホン支持体が特に有効である。

多孔性ポリスルホンの製膜はポリスルホンをジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒の溶液にして、例えばポリエステル繊維からなる織物または不織布上に流延し、次いで実質的に水からなる媒体中で凝固（ゲル化）する、いわゆる湿式製膜等によって行なう。このようにして得られた多孔性ポリスルホンは表面には数十～数百オングストローム程度の大きさで表面から裏面にいくほど大きくなる微細孔を有する。

本発明において2つ以上の反応性のアミノ基を有する化合物（以下アミノ化合物と略す。）とは、

- 4 -

孔性支持体を該水溶液に浸漬する方法等で行なえばよい。

本発明第1段処理における多官能性反応試薬とは、前記アミノ化合物と反応してポリアミドまたはポリ尿素を形成できるものであればいずれでもよく、例えば、トリメシン酸ハライド、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ハライド、トリメリット酸ハライド、ピロメット酸ハライド、イソフタル酸ハライド、テレフタル酸ハライド、ナフタレンジカルボン酸ハライド、ジフェニルジカルボン酸ハライド、ピリジンジカルボン酸ハライド、ベンゼンジスルホン酸ハライド、ベンゼンジスルホン酸ハライド、トリレンジイソシアネート、ビス（p-イソシアネートフェニル）メタンなどが挙げられるが、製膜溶媒に対する溶解性及び複合逆浸透膜の性能を考慮するとトリメシン酸クロライド、イソフタル酸クロライド、テレフタル酸クロライドおよびこれらの混合物が好ましく、特に耐久性の面からは架橋構造の導入の点でトリメシン酸クロライドが好ましい。

- 6 -

多官能性反応試薬に対する溶媒は、アミノ化合物および多官能性反応試薬に対して不活性であり、かつ水に対して不溶性または難溶性である必要がある。更に該溶媒は多孔性支持体に対しても不活性なものが好ましい。該溶媒の代表例としては液状の炭化水素およびハロゲン化炭化水素、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンがある。多官能性反応試薬の濃度は好ましくは0.01~10重量%、さらに好ましくは0.02~2重量%である。

多官能性反応試薬のアミノ化合物水溶液相への接触の方法はアミノ化合物水溶液の多孔性支持体への被覆方法と同様に行えばよい。

本発明において、アミノ化合物と多官能性試薬との反応によって形成される膜の表面に接触させる希釈された多官能性試薬（すなわち第2段処理）とは該アミノ化合物と反応してポリアミドまたはポリ尿素を形成できるものであれば、いずれでもよいが、製膜溶媒に対する溶解性および複合逆浸透膜の性能を考えるとトリメシン酸クロライド、

- 7 -

チルエーテル等のエーテル類などこれら単独では該膜および多孔性支持体に悪影響を及ぼすものも上記の溶媒と混合すれば使用できる。

該溶媒の膜への接触方法としては該溶媒を膜の表面にコーティングする方法、膜を該溶媒に浸漬する方法、該溶媒を膜の表面にスプレーする方法等該溶媒が膜表面の全面に接触する方法であればどのような方法でもよい。該溶媒の温度は、特に限定されないが、一般的には、10℃から該溶媒の沸点より10℃低い温度の範囲とする。該溶媒の膜への接触時間は該溶媒の温度により異なるが、好ましくは10秒から10分間程度である。

#### [実施例]

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが本発明は、これらに限定されるものではない。

#### 実施例1

タテ30cm、ヨコ20cmの大きさのポリエステル繊維からなるタフタ（タテ系、ヨコ系とも150デニールのマルチフィラメント系、繊維密度タテ90本/インチ、ヨコ67本/インチ、厚さ16

- 9 -

イソフタル酸クロライド、テレフタル酸クロライドおよびこれらの混合物が好ましく、特に耐久性の面からは架橋構造の導入の点でトリメシン酸クロライドが好ましい。

さらに第2段処理の多官能性反応試薬の濃度は、第1段処理の濃度の1/10以上、8/10以下の範囲であることが好ましい。塩排除率をさらに向上するためである。また、アミノ化合物と多官能性試薬との反応によって形成される膜の表面に接触させる多官能性反応試薬に対する溶媒は、アミノ化合物および多官能性反応試薬にたいして不活性であり、かつ水に対して不溶性であればよく、具体的には炭化水素類、およびアルコール類が含まれる。該溶媒の代表例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン、メチルアルコール、エチルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコールがあり、これらを混合して使用してもよい。また、アセトンやメチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロラン、ジエ

- 8 -

0μ)をガラス板上に固定し、その上にポリスルホン（ユニオン・カーボイト社製のUdel 3500）の15重量%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を200μの厚みで室温（20℃）でキャストし、ただちに純水中に浸漬して5分間放置することによって繊維補強ポリスルホン支持体（以下FR-PS支持体と略す）を作製する。このようにして得られたFR-PS支持体（厚さ210~215μ）の純水透過係数は、圧力1kg/cm<sup>2</sup>、温度25℃で測定して0.005~0.01g/cm<sup>2</sup>・sec・atmであった。

FR-PS支持体をメタフェニレンジアミンの2重量%水溶液に2分間浸漬した。FR-PS支持体表面から余分な該水溶液を取り除いた後、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンにトリメシン酸クロライド0.1重量%溶解した溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして1分間静置した。次に膜を垂直にして余分な該溶液を液切りして除去した後、さらに膜表面に1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンに

- 10 -

トリメシン酸クロライド0.05重量%溶解した溶液を表面が完全に濡れるようにコーティングして30秒間静置した膜を垂直にして液切りした後、室温下で乾燥した。このようにして得られた複合膜を逆浸透圧が25 kg/cm<sup>2</sup>の3.5%合成海水を使用して56 kg/cm<sup>2</sup>、25℃の条件下で逆浸透テストした結果、排除率99.4%、透水速度0.71 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日の性能が得られた。

#### 比較例1

実施例1において、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンにトリメトン酸クロライド0.05重量%溶解した溶液のコーティングを行わない以外は、同様に実施した結果、排除率99.0%、透水速度0.75 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・日の性能が得られた。

#### 実施例2～5、比較例2～3

実施例1および比較例1においてアミノ化合物としてメタフェニレンジアミンおよび多官能性反応試薬としてトリメキシ酸クロライドのかわりに第1表に示す化合物を使用する以外は、同様に

行った結果、第1表の逆浸透性能を得た。

以上の実施例に示したように本発明においては従来の複合膜の製造方法に比較して、塩排除率が0.3～0.5%向上した。

- 11 -

- 12 -

第1表

アミノ化合物	多官能性反応試薬(第1表の欄参照)	多官能性反応試薬(第1表の欄参照)	塩排除率(%)	透水速度(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・日)
実施例2	1,3,5-トリアミノベンゼン	トリメキシ酸クロライド	99.0	0.43
実施例3	メタフェニレンジアミン/1,3,5-トリアミノベンゼン(重量比)=25/75	トリメキシ酸クロライド/トリメタル酸クロライド(重量比)=25/75	99.5	0.81
実施例4	メタフェニレンジアミン/1,3,5-トリアミノベンゼン(重量比)=25/75	トリメキシ酸クロライド/イソフタル酸クロライド(重量比)=25/75	99.5	0.80
実施例5	メタフェニレンジアミン/1,3,5-トリアミノベンゼン(重量比)=25/75	トリメキシ酸クロライド/イソフタル酸クロライド(重量比)=25/75	99.3	0.82
比較例2	1,3,5-トリアミノベンゼン	アレフタル酸クロライド	99.5	0.50
比較例3	メタフェニレンジアミン/1,3,5-トリアミノベンゼン(重量比)=25/75	トリメキシ酸クロライド/トリメタル酸クロライド(重量比)=25/75	99.0	0.85

- 13 -

#### 【発明の効果】

本発明により、従来の複合膜の製造方法に比較して、塩排除率が、0.3～0.5%向上した半透性複合膜の製造方法を提供することができた。

特許出願人 東レ株式会社

- 14 -